

**WEST**

Generate Collection

L4: Entry 27 of 45

File: JPAB

Dec 15, 1998

PUB-NO: JP410330963A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10330963 A  
TITLE: ARTICLE HAVING COATING

PUBN-DATE: December 15, 1998

## INVENTOR-INFORMATION:

## NAME

WELTY, RICHARD P  
PETERSEN, JOHN H  
JONTE, PATRICK  
TRENDELMAN, CARL W

## ASSIGNEE-INFORMATION:

## NAME

MASCO CORP

## COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP10156569

APPL-DATE: April 28, 1998

INT-CL (IPC): C23C 28/00; C25D 5/12; C23C 14/16

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an article having coating such as multilayered decoration and protective coating.

SOLUTION: This article is the one in which multilayered coating is applied on at least a part of the surface of an article, and the coating contains at least one layer 16 composed of nickel, a layer composed of zirconium, titanium or a zirconium - titanium alloy, a sandwich layer 26 composed of plural alternate layers composed of a zirconium compd., titanium compd. or a zirconium - titanium alloy compd. and zirconium, titanium or a zirconium titanium alloy, a layer 32 composed of a zirconium compd., a titanium compd. or a zirconium - titanium alloy compd. and a layer 34 composed of zirconium oxide, titanium oxide or zirconium - titanium alloy oxide.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330963

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 3 C 28/00

C 2 3 C 28/00

B

C 2 5 D 5/12

C 2 5 D 5/12

// C 2 3 C 14/16

C 2 3 C 14/16

C

審査請求 未請求 請求項の数27 O L 外国語出願 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願平10-156589

(22) 出願日 平成10年(1998)4月28日

(31) 優先権主張番号 8 4 6 3 0 4

(32) 優先日 1997年4月30日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 598073235

マスコ コーポレーション

アメリカ合衆国 ミシガン州, テイラー,

パン ボーン ロード 21001

(72) 発明者 リチャード ビー. ウエルティ

アメリカ合衆国 コネチカット州ボールダ

ー, モンロー ドライブ 4279 - シー

(72) 発明者 ジョン エイチ. ビーターセン

アメリカ合衆国 コネチカット州ボールダ

ー, アッシュフィールド コート 4728

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

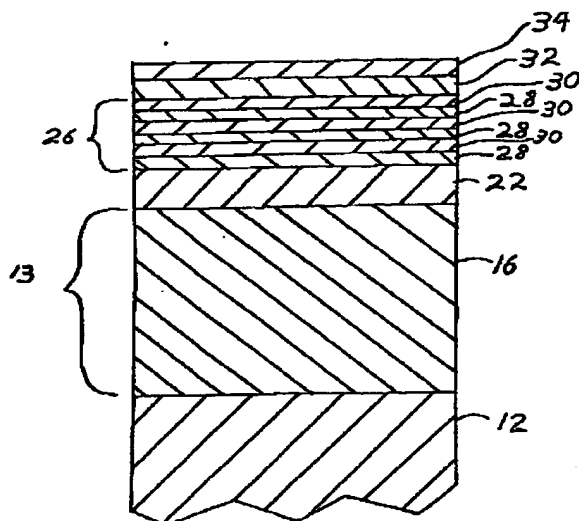
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆を有する物品

(57) 【要約】

【課題】 被覆を有する物品を提供すること

【解決手段】 物品の表面の少なくとも一部の上に被覆を有する該物品であって、前記被覆は、ニッケルから成る少なくとも1層;ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金から成る層;ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物、及びジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金から成る複数の交互層から成るサンドイッチ層;ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物から成る層;並びに酸化ジルコニウム、酸化チタン又はジルコニウム-チタン合金酸化物から成る層を含む、上記物品。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 物品の表面の少なくとも一部上に被覆を有する該物品であって、前記被覆は：ニッケルから成る少なくとも1層；ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金から成る層；ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物、及びジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金から成る複数の交互層から成るサンドイッチ層；ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物から成る層と；並びに酸化ジルコニウム、酸化チタン又はジルコニウム-チタン合金酸化物から成る層を含む上記物品。

【請求項2】 ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物から成る層は、ジルコニウム化合物から成る、請求項1記載の物品。

【請求項3】 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金から成る層は、ジルコニウムから成る、請求項1記載の物品。

【請求項4】 ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物から成る層は、ジルコニウム化合物から成る、請求項3記載の物品。

【請求項5】 ジルコニウム化合物から成る層は、窒化ジルコニウムから成る、請求項4記載の物品。

【請求項6】 酸化ジルコニウム、酸化チタン又はジルコニウム-チタン合金酸化物から成る層は、酸化ジルコニウムから成る、請求項5記載の物品。

【請求項7】 酸化ジルコニウム、酸化チタン又はジルコニウム-チタン合金酸化物から成る層は、酸化ジルコニウムから成る、請求項2記載の物品。

【請求項8】 ニッケルから成る少なくとも1層はニッケルから成る1層から成る、請求項6記載の物品。

【請求項9】 ニッケルから成る少なくとも1層は、ニッケルから成る1層から成る、請求項1記載の物品。

【請求項10】 ニッケルから成る少なくとも1層は、ニッケルから成る2種類の異なる層から成る、請求項6記載の物品。

【請求項11】 ニッケルから成る層の1つは、半光沢ニッケルから成る、請求項10記載の物品。

【請求項12】 ニッケルから成る層の第2層は、光沢ニッケルから成る、請求項11記載の物品。

【請求項13】 ニッケルから成る少なくとも1層は、ニッケルから成る2種類の異なる層から成る、請求項1記載の物品。

【請求項14】 ニッケルから成る層の1つは、半光沢ニッケルから成る、請求項13記載の物品。

【請求項15】 ニッケルから成る層の第2層は、光沢ニッケルから成る、請求項14記載の物品。

【請求項16】 物品の表面の少なくとも一部の上に被覆を有する該物品であって、前記被覆は、ニッケルから成る少なくとも1層；ジルコニウム、チタ

ン又はジルコニウム-チタン合金から成る層；ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物、及びジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金から成る複数の交互層から成るサンドイッチ層；ジルコニウム化合物又はチタン化合物から成る層；並びにジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金、酸素、及び窒素の反応生成物から成る層を含む、上記物品。

【請求項17】 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金から成る層は、ジルコニウムから成る、請求項16記載の物品。

【請求項18】 ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物から成る層は、ジルコニウム化合物から成る、請求項17記載の物品。

【請求項19】 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金、酸素、及び窒素の反応生成物から成る層は、ジルコニウム、酸素、及び窒素の反応生成物から成る、請求項18記載の物品。

【請求項20】 物品の表面の少なくとも一部の上に被覆を有する該物品であって、前記被覆は、

半光沢ニッケルから成る層；光沢ニッケルから成る層；ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金から成る層；窒化ジルコニウム、窒化チタン又はジルコニウム-チタン合金窒化物、及びジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金から成る複数の交互層から成るサンドイッチ層；窒化ジルコニウム、窒化チタン又はジルコニウム-チタン合金窒化物から成る層；並びに酸化ジルコニウム、酸化チタン又はジルコニウム-チタン合金酸化物から成る層を含む、上記物品。

【請求項21】 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金から成る層は、ジルコニウムから成る、請求項20記載の物品。

【請求項22】 窒化ジルコニウム、窒化チタン又はジルコニウム-チタン合金窒化物から成る層は、窒化ジルコニウムから成る、請求項21記載の物品。

【請求項23】 酸化ジルコニウム、酸化チタン又はジルコニウム-チタン合金酸化物から成る層は、酸化ジルコニウムから成る、請求項22記載の物品。

【請求項24】 物品の表面の少なくとも一部の上に被覆を有する該物品であって、前記被覆は、

半光沢ニッケルから成る層；光沢ニッケルから成る層；ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金から成る層；窒化ジルコニウム、窒化チタン又はジルコニウム-チタン合金窒化物、及びジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金とから成る複数の交互層から成るサンドイッチ層；窒化ジルコニウム、窒化チタン又はジルコニウム-チタン合金窒化物から成る層；並びにジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金、酸素、及び窒素の反応生成物から成る層を含む、上記物品。

## 3

【請求項25】 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金から成る層は、ジルコニウムから成る、請求項24記載の物品。

【請求項26】 窒化ジルコニウム、窒化チタン又はジルコニウム-チタン合金窒化物から成る層は、窒化ジルコニウムから成る、請求項25記載の物品。

【請求項27】 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金、酸素、及び窒素の反応生成物から成る層は、ジルコニウム、酸素、及び窒素の反応生成物から成る、請求項25記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、物品の上に多層状装飾及び保護被覆を有する該物品、特に黄銅物品に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、蛇口、蛇口周囲の板金、ドアのノブ、ドアの取手、ドアの鍵穴周囲の板金等の、種々な黄銅物品に関して、物品の表面を最初にバフ磨きし、高い光沢度まで艶出ししてから、この艶出した表面に例えばアクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等から成る被覆のような保護有機被覆を与えることが常習に行われている。このシステムは、バフ磨き及び艶出し操作が、特に物品が複雑な形状である場合に、非常に労力を要するという欠点を有する。また、既知の有機被覆も必ずしも望ましい程度に耐久性であるとは限らず、酸による作用を受けやすい。それ故、もし黄銅物品又は実際に他の、プラスチック、セラミック又は金属の物品に、高度に艶出した黄銅の外観を物品に与える被覆を備え、耐摩耗性及び防蝕性を備え、改良された耐酸性をも備えることができたならば、非常に有利であると考えられる。本発明はこのような被覆を提供する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、物品の表面の少なくとも一部の上に付着した多層状被覆を有する、プラスチック、セラミック、金属物品等の該物品、好ましくは金属物品に関する。詳しくは、本発明は、その表面上に付着した、ある特定の種類の金属又は金属化合物の多重に重複した金属層を有する物品又は基体、特に、ステンレス鋼、アルミニウム、黄銅、亜鉛等の金属物品に関する。この被覆は装飾的であり、耐食性、耐摩耗性及び改良された耐酸性をも与える。この被覆は高度に艶出した黄銅の外観を与える、即ち、黄銅の色調を有する。従って、その上にこの被覆を有する物品表面は高度に艶出した黄銅表面に類似する。

【0004】

【課題を解決するための手段】この物品は先ず第一に、その表面上に付着した1つ以上の電気めっきされた層を有する。次に、電気めっきされた層の頂部上に、蒸着によって1つ以上の蒸着層が付着する。基体の表面上に付

## 4

着した最初の層はニッケルから成る。この第1層はモノリシックであることも、例えば基体の表面に直接付着した半光沢ニッケル層及びこの半光沢ニッケル層上に重複した光沢ニッケル層のような2種類の異なるニッケル層から成ることもできる。ニッケル層上には、耐熱性非貴金属又は非貴金属合金、例えばジルコニウム、チタン、ハフニウム、タンタル又はジルコニウム-チタン合金、好ましくはジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金から成る層が付着する。耐熱性金属又は金属合金層上には、耐熱性非貴金属化合物又は耐熱性非貴金属合金化合物と、耐熱性非貴金属又は耐熱性非貴金属合金との交互層から成るサンドイッチ層が存在する。サンドイッチ層の上には、耐熱性非貴金属化合物又は耐熱性非貴金属合金化合物から成る層が存在する。耐熱性非貴金属化合物又は耐熱性非貴金属合金化合物層の上には、耐熱性非貴金属酸化物、耐熱性非貴金属合金酸化物、又は耐熱性非貴金属若しくは非貴金属合金、酸素、及び窒素の反応生成物から成る層が存在する。

【0005】ニッケル層は電気めっきによって与えられる。耐熱性非貴金属又は耐熱性非貴金属合金層と、サンドイッチ層と、耐熱性非貴金属化合物又は耐熱性非貴金属合金化合物層と、耐熱性非貴金属酸化物、耐熱性非貴金属合金酸化物、又は耐熱性非貴金属若しくは非貴金属合金、酸素、及び窒素の反応生成物から成る層とは、陰極アーク蒸発、スパッターリング等の蒸着によって与えられる。

【0006】物品又は基体12は任意のめっき可能な物質、例えばプラスチック、セラミック、金属又は金属合金から構成されることができる。好ましくは、これは例えば銅、銅、黄銅、亜鉛、アルミニウム、ニッケル合金等の、めっき可能な金属又は金属合金である。好ましい実施態様では、基体は黄銅又は亜鉛である。

【0007】図1と2に示すような本発明においては、第1層又は第1層系列を電気めっきによって物品の表面に付着させる。第2層系列は電気めっきされた層（単数又は複数）の表面上に蒸着によって付着する。ニッケル層13は慣用的な、周知の電気めっきプロセスによって基体12の表面上に付着させることができる。これらのプロセスは例えばワッツ(Watts)浴のような慣用的めっき浴をめっき溶液として用いることを含む。このような浴は典型的に、水中に溶解した、硫酸ニッケル、塩化ニッケル及び硼酸を含有する。全ての塩化物、スルファミン酸塩及びフルオロ硼酸塩めっき溶液をも用いることができる。これらの浴は任意に、例えばレベリング剤、光沢剤等のような、幾つかの周知の慣用的に用いられる化合物を含むことができる。特に光沢のあるニッケル層を製造するためには、クラスIからの少なくとも1種の光沢剤とクラスIIからの少なくとも1種の光沢剤とをめっき溶液に加える。クラスI光沢剤は、硫黄を含有する有機化合物である。クラスII光沢剤は、硫黄を含有し

ない有機化合物である。クラスI光沢剤はレベリング(leveling)をも惹起することができ、硫黄を含有するクラスI光沢剤を含まないめっき浴に加える場合には、半光沢ニッケル付着層を生じる。これらのクラスI光沢剤は、アルキルナフタレン及びベンゼンスルホン酸；ベンゼン及びナフタレンジー及びトリスルホン酸；ベンゼン及びナフタレンスルホンアミド；並びに、サッカリン、ビニルスルホンアミド、アリルスルホンアミド等のスルホンアミド及びスルホン酸を包含する。クラスII光沢剤は一般に例えばアセチレンアルコール又はエチレンアルコール、エトキシ化及びプロポキシ化アセチレンアルコール、クマリン並びにアルデヒドのような不飽和有機物質である。これらのクラスI及びクラスII光沢剤は当業者に周知であり、容易に商業的に入手可能である。これらは特に、本明細書に援用される米国特許第4,421,611号に述べられている。

【0008】ニッケル層は例えば半光沢ニッケル若しくは光沢ニッケルのようなモノリシック層から構成されることができ、又はニッケル層は例えば半光沢ニッケルから成る層と光沢ニッケルから成る層のような、2種類の異なるニッケル層を含有する二重層であることができる。ニッケル層の厚さは一般に約100/1000000(0.000100)インチ、好ましくは約150/1000000(0.000150)インチから約3,500/1000000(0.0035)インチまでの範囲内である。

【0009】技術上周知であるように、ニッケル層を基体上に付着させる前に、基体を慣用的な周知の酸浴に入れることによって、基体に酸活性化を施す。

【0010】図2に説明するような1実施態様では、ニッケル層13は実際に2種類の異なるニッケル層14と16から成る。層14は半光沢ニッケルから成り、層16は光沢ニッケルから成る。この二重ニッケル付着層は下層の基体に改良された防蝕性を与える。硫黄を含まない半光沢プレート14は慣用的な電気めっきプロセスによって基体12の表面に直接付着させる。半光沢ニッケル層14を含有する基体12を次に、光沢ニッケルめっき浴中に入れて、光沢ニッケル層を半光沢ニッケル層14上に付着させる。

【0011】半光沢ニッケル層及び光沢ニッケル層の厚さは、改良された防蝕性を与えるために有効な厚さである。一般に、半光沢ニッケル層の厚さは少なくとも約50/1000000(0.00005)インチ、好ましくは少なくとも約100/1000000(0.0001)インチ、更に好ましくは少なくとも約150/1000000(0.00015)インチである。厚さの上限は一般に決定的ではなく、例えばコストのような、副次的な問題によって調節される。しかし、一般的に、約1,500/1000000(0.0015)インチ、好ましくは約1,000/1000000(0.00

1)インチ、更に好ましくは約750/1000000(0.00075)インチの厚さを越えるべきではない。光沢ニッケル層16は一般に少なくとも約50/1000000(0.00005)インチ、好ましくは少なくとも約125/1000000(0.000125)インチ、更に好ましくは少なくとも約250/1000000(0.00025)インチの厚さを有する。光沢ニッケル層の厚さの上方限界は決定的ではなく、一般に例えばコストのような、副次的な問題によって調節される。しかし、一般に、約2,500/1000000(0.0025)インチ、好ましくは約2,000/1000000(0.002)インチ、更に好ましくは約1,500/1000000(0.0015)インチの厚さを越えるべきではない。光沢ニッケル層16は、基体中の欠陥を覆う又は満たすために役立つレベリング層としても機能する。

【0012】ニッケル層13上には、ハフニウム、タンタル、ジルコニウム、チタン、ジルコニウム-チタン合金等の耐熱性非貴金属又は非貴金属合金から成る、好ましくはジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金から成る、更に好ましくはジルコニウムから成る層22が付着する。

【0013】層22は層13上に、例えば陰極アーク蒸発(CAE)、又はスパッターリング等のような蒸着を含めた、慣用的な周知の方法によって付着させる。スパッター法と装置とは、特にJ. VossenとW. Kern「Thin Film Processes I」、Academic Press、1991；R. Boxman等「Handbook of Vacuum Arc Science and Technology」、Noyes Pub.、1995；米国特許第4,162,954号；及び第4,591,418号に開示されており、これらの参考文献の全ては本明細書に援用される。

【0014】簡単に説明すると、スパッター蒸着法では、陰極である耐熱性金属(例えば、チタン又はジルコニウム)ターゲットと基体とを真空室に入れる。真空室中の空気を排気して、室中に真空状態を生じる。アルゴン等の不活性ガスを室中に導入する。ガス粒子はイオン化されて、ターゲットに向かって加速されて、チタン又はジルコニウム原子を排除する。排除されたターゲット物質は次に典型的に基体上に被覆フィルムとして付着する。

【0015】陰極アーク蒸発では、典型的に数百アンペアの電気アークを、ジルコニウム、チタン等の金属の陰極の表面に衝突させる。アークは陰極物質を蒸発させ、陰極物質は次に基体上で凝縮して、被覆を形成する。

【0016】層22は、一般に少なくとも約0.25/1000000(0.00000025)インチ、好ましくは少なくとも約0.5/1000000(0.00

7

8

00005) インチ、更に好ましくは少なくとも約1/1000000 (0.000001) インチである厚さを有する。厚さの上方限界は決定的ではなく、一般に例えばコストのような問題に依存する。しかし、一般に、層22は約50/1000000 (0.00005) インチ、好ましくは約15/1000000 (0.000015) インチ、更に好ましくは約10/1000000 (0.000010) インチよりも厚くなるべきではない。

【0017】本発明の好ましい実施態様では、層22はチタン、ジルコニウム又はジルコニウム-チタン合金、好ましくはジルコニウムから成り、スパッターリング又は陰極アーク蒸発によって付着する。

【0018】耐熱性非貴金属化合物又は耐熱性非貴金属合金化合物28と、耐熱性非貴金属又は耐熱性非貴金属合金30との交互層から成るサンドイッチ層26は、例えばジルコニウム又はジルコニウム-チタン合金のような耐熱性金属又は耐熱性金属合金層22上に付着する。このような構造は図1と2において説明される、これらの図において22は耐熱性金属又は耐熱性金属合金層、好ましくはジルコニウム又はジルコニウム-チタン合金を表し、26はサンドイッチ層を表し、28は耐熱性非貴金属化合物層又は耐熱性非貴金属合金化合物層を表し、30は耐熱性非貴金属層又は耐熱性非貴金属合金層を表す。

【0019】層30を構成する耐熱性非貴金属及び耐熱性非貴金属合金はハフニウム、タンタル、チタン、ジルコニウム、ジルコニウム-チタン合金、ジルコニウム-ハフニウム合金等、好ましくはジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金、更に好ましくはジルコニウムを包含する。

【0020】層28を構成する耐熱性非貴金属化合物及び耐熱性非貴金属合金化合物はハフニウム化合物、タンタル化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物及びジルコニウム-チタン合金化合物、好ましくはチタン化合物、ジルコニウム化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物、更に好ましくはジルコニウム化合物を包含する。これらの化合物は窒化物、炭化物及び炭窒化物(carbonitride)から選択され、窒化物が好ましい。従って、チタン化合物は窒化チタン、炭化チタン及びチタン炭窒化物から選択され、窒化チタンが好ましい。ジルコニウム化合物は窒化ジルコニウム、炭化ジルコニウム及びジルコニウム炭窒化物から選択され、窒化ジルコニウムが好ましい。

【0021】サンドイッチ層26は一般に約2/1000000 (0.000002) インチから約40/1000000 (0.00004) インチまで、好ましくは約4/1000000 (0.000004) インチから約35/1000000 (0.000035) インチまで、更に好ましくは約6/1000000 (0.000

006) インチから約30/1000000 (0.00003) インチまでの平均厚さを有する。

【0022】層28と30の各々は一般に、少なくとも約0.01/1000000 (0.00000001) インチ、好ましくは少なくとも約0.25/1000000 (0.00000025) インチ、更に好ましくは少なくとも約0.5/1000000 (0.0000005) インチの厚さを有する。一般に、層28と30は約15/1000000 (0.000015) インチ、好ましくは約10/1000000 (0.00001) インチ、更に好ましくは約5/1000000 (0.000005) インチよりも厚くなるべきではない。

【0023】サンドイッチ層26を形成する方法は、スパッターリング又は陰極アーク蒸発を用いることによって、ジルコニウム、チタン等の耐熱性非貴金属の層30を付着させた後に、反応性スパッターリング又は陰極アーク蒸発によって、窒化ジルコニウム、窒化チタン等の耐熱性非貴金属窒化物の層28を付着させることである。

【0024】好ましくは、反応性スパッターリング等の蒸着中に窒素ガスの流速度を零(窒素ガスが導入されないか、又は減少された値が導入される)と、サンドイッチ層26中に金属30と金属窒化物28との多重交互層を形成するための望ましい値での窒素の導入との間で変化させる(パルス化させる)。

【0025】サンドイッチ層26中の耐熱性金属30と耐熱性金属化合物28との交互層の数は一般に少なくとも約2、好ましくは少なくとも約4、更に好ましくは少なくとも約6である。一般に、サンドイッチ層26中の耐熱性金属30と耐熱性金属化合物28との交互層の数は約50、好ましくは約40、更に好ましくは約30を越えるべきではない。

【0026】図1と2に説明するような、本発明の1実施態様では、耐熱性非貴金属化合物又は耐熱性非貴金属合金化合物、好ましくは窒化物、炭化物又は侵炭窒化物、更に好ましくは窒化物から成る層22を、サンドイッチ層26上に蒸着させる。

【0027】層32はハフニウム化合物、タンタル化合物、チタン化合物、ジルコニウム-チタン合金化合物又はジルコニウム化合物、好ましくはチタン化合物、ジルコニウム-チタン合金化合物又はジルコニウム化合物、更に好ましくはジルコニウム化合物から成る。チタン化合物は窒化チタン、炭化チタン及びチタン炭窒化物から選択され、窒化チタンが好ましい。ジルコニウム化合物は窒化ジルコニウム、ジルコニウム炭窒化物及び炭化ジルコニウムから選択され、窒化ジルコニウムが好ましい。

【0028】層32は耐摩耗及び摩擦性と、艶出した黄銅等の、所望の色又は外観を与える。層32を層26上に、例えば反応性スパッターリング及び陰極アーク蒸

発のような、周知の慣用的な蒸着方法のいずれかによって付着させる。

【0029】反応性陰極アーク蒸発及び反応性スパッターリングは、排除されたターゲット物質と反応する反応性ガスを室に導入すること以外は、通常のスパッターリング及び陰極アーク蒸発と一般的に同様である。従って、窒化ジルコニウムが層32である場合には、陰極はジルコニウムから成り、窒素が室中に導入される反応性ガスである。ジルコニウムと反応するために有効な窒素量を制御することによって、窒化ジルコニウムの色を種

々な色合いの黄銅の色と同じであるように調節することができる。

【0030】層32は少なくとも耐摩擦性を与えるために有効な厚さを有する。一般に、この厚さは少なくとも0.1/1000000(0.0000001)インチ、好ましくは少なくとも1/1000000(0.000001)インチ、更に好ましくは少なくとも2/1000000(0.000002)インチである。厚さの上方限界は一般に決定的ではなく、例えばコストのような副次的な問題に依存する。一般に、約30/1000000(0.00003)インチ、好ましくは約25/1000000(0.000025)インチ、更に好ましくは約20/1000000(0.000020)インチの厚さを越えるべきではない。

【0031】窒化ジルコニウムは、艶出した黄銅の外観を最も密接に与えるので、好ましい被覆材料である。本発明の1実施態様では、耐熱性非貴金属又は非貴金属合金、酸素等の酸素含有ガス、及び窒素の反応生成物から成る層34を層32上に付着させる。本発明の実施に使用可能である金属は、例えば酸素及び窒素から成る反

応性ガスを用いて、適当な条件下で金属酸化物及び金属窒化物を形成することができる金属である。このような金属は、例えば、タンタル、ハフニウム、ジルコニウム、ジルコニウム-チタン合金及びチタンであり、好ましくはチタン、ジルコニウム-チタン合金及びジルコニウムであり、更に好ましくはジルコニウムである。

【0032】金属又は金属合金、酸素、及び窒素の反応生成物は一般に金属若しくは金属合金酸化物、金属若しくは金属合金窒化物、及び金属若しくは金属合金オキシ窒化物から成る。従って、例えば、ジルコニウム、酸

素、及び窒素の反応生成物は酸化ジルコニウム、窒化ジルコニウム及びオキシ窒化ジルコニウムを含む。酸化ジルコニウム及び窒化ジルコニウム合金を包含する、これらの金属酸化物及び金属窒化物と、それらの製法及び付着とは慣用的で、周知であり、特に米国特許第5,367,285号に開示されており、この特許の開示は本明細書に援用される。

【0033】層34は、反応性スパッターリング及び陰極アーク蒸発を包含する、周知の慣用的な蒸着方法によって付着させることができる。他の実施態様では、耐熱

性金属又は耐熱性金属合金、酸素、及び窒素の反応生成物から成る層34の代わりに、層34は耐熱性非貴金属酸化物又は耐熱性非貴金属合金酸化物から成る。層34を構成する耐熱性金属酸化物又は耐熱性金属合金酸化物は、非限定的に、酸化ハフニウム、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化チタン及びジルコニウム-チタン合金酸化物、好ましくは酸化チタン、酸化ジルコニウム及びジルコニウム-チタン合金酸化物、更に好ましくは酸化ジルコニウムを包含する。これらの酸化物とそれらの製法とは慣用的かつ周知である。

【0034】(i)耐熱性非貴金属又は耐熱性非貴金属合金と、酸素と、窒素との反応生成物又は(ii)耐熱性非貴金属酸化物又は耐熱性非貴金属合金酸化物を含有する層34は一般に、少なくとも改良された耐酸性を与えるために有効な厚さを有する。一般に、この厚さは少なくとも約0.05/1000000(0.0000005)インチ、好ましくは少なくとも約0.1/1000000(0.0000001)インチ、更に好ましくは少なくとも約0.15/1000000(0.00000015)インチである。一般に、層34は約5/1000000(0.000005)インチ、好ましくは約2/1000000(0.000002)インチ、更に好ましくは約1/1000000(0.000001)インチよりも厚くなるべきではない。

【0035】本発明をより容易に理解しうるために、下記例を提供する。例は例示であり、本発明はこの例に限定されない。

#### 【0036】

##### 【実施例】

##### 例1

標準の周知のセッケン、洗剤、解膠剤(defloculant)等を含有し、8.9~9.2のpH及び約180~200°Fの温度において10分間維持された慣用的浸漬洗浄浴(soak cleaner bath)中に黄銅の蛇口を入れる。次に、この黄銅蛇口を慣用的超音波アルカリ性洗浄浴に入れる。超音波洗浄浴は8.9~9.2のpHを有し、約160~180°Fの温度に維持され、慣用的な周知のセッケン、洗剤、解膠剤等を含有する。超音波洗浄後に、蛇口をすすぎ洗いし、慣用的なアルカリ性電気洗浄浴(electro cleaner bath)中に入れる。電気洗浄浴は約140~180°Fの温度及び約10.5~11.5のpHに維持され、標準の慣用的な洗剤を含有する。蛇口を次に2回すすぎ洗いし、慣用的な酸性活性剤浴(acid activator bath)に入れる。酸性活性剤浴は約2.0~3.0のpHを有し、周囲温度であり、フッ化ナトリウムに基づく酸性塩を含有する。次に、蛇口を2回すすぎ洗いして、光沢ニッケルめっき浴中に約12分間入れる。光沢ニッケル浴は一般に、約130~150°Fの温度及び約4.0のpHに維持され、NiSO<sub>4</sub>、NiCl<sub>2</sub>、硼酸及び光沢剤を含有する。約400/100

0.0004) インチの平均厚さの光沢ニッケル層が蛇口表面上に付着する。これらの蛇口を脱イオン水中で完全にすすぎ洗いしてから、乾燥させる。ニッケルめっきされた蛇口を陰極アーク蒸発めっき槽に入れる。この槽は一般に、ポンプによって排気されるのに適した真空室を含有する円筒形囲いである。アルゴンガス源は、真空室中へのアルゴンの流速を変えするための調節可能な弁によって室に接続される。更に、窒素ガス源は、真空室中への窒素の流速を変えするための調節可能な弁によって室に接続される。

【0037】円筒形陰極を室の中央に据え付け、可変 D. C. 電源の負の出力に接続させる。電源の正の側は室壁に接続させる。陰極材料はジルコニウムを含む。

【0038】めっきされた蛇口をスピンドルに取り付けて、その16個を陰極の外側の周囲のリング上に取り付ける。リング全体を陰極の周囲に回転させ、各スピンドルもそれ自体の軸を中心として回転して、いわゆるプラネタリー運動を生じて、各スピンドルの周囲に取り付けた複数の蛇口を陰極に均一に暴露させる。リングは典型的に数 rpm で回転して、各スピンドルはリングの1回転につき数回転する。スピンドルは室から電気的に分離され、被覆中の基体にバイアス電圧が与えられることができるように回転可能な接点を備えられている。

【0039】真空室を約  $5 \times 10^{-3}$  ミリバールの圧力まで排気し、約 150°C に加熱する。電気めっきされた蛇口を次に高バイアスアークプラズマ洗浄にさらし、この洗浄では約 500 ボルトの (負) バイアス電圧が電気めっきされた蛇口に与えられ、この期間中に約 500 アンペアのアークが陰極に衝突し、持続される。この洗浄期間は約 5 分間である。

【0040】約  $3 \times 10^{-2}$  ミリバールの圧力を維持するために十分な速度で、アルゴンガスを導入する。約  $4/1000000$  (0.000004) インチの平均厚さを有するジルコニウム層がクロムめっきされた蛇口上に3分間の期間中に付着する。陰極アーク付着プロセスは D. C. 電力を陰極に与えて、約 500 アンペアの電流を得る工程；槽にアルゴンガスを導入して、槽中に約  $1 \times 10^{-2}$  ミリバールの圧力を維持する工程；及び蛇口を上記したプラネタリー式に回転する工程を含む。

【0041】ジルコニウム層が付着した後に、このジルコニウム層上にサンドイッチ層を与える。アーク放出を約 500 アンペアで続けながら、真空室中に窒素流を周期的に導入する。窒素流速はパルス化される、即ち、基体に到着するジルコニウム原子を完全に反応させて窒化ジルコニウムを形成するために十分な最大流速から、全てのジルコニウムと完全に反応するために充分で

はない、零又は低い値に等しい最小流速まで周期的に変化する。窒素流パルス化の期間は1〜2分間である(30秒間〜1分間持続、次に停止)。パルス化付着の全時間は約15分間であり、それぞれ約  $1/1000000 \sim 1.5/1000000$  インチ厚さの10〜15層を有するサンドイッチスタックを生じる。サンドイッチ層として付着した物質は完全に反応した窒化ジルコニウムとジルコニウム金属(又は窒素含量が非常に少ない化学量論的に不十分な ZrN)との間で交互する。

10 【0042】サンドイッチ層が付着した後に、窒素流速をその最大値(完全に反応した窒化ジルコニウムを形成するために十分な流速)に5〜10分間留めて、サンドイッチ層の頂部に厚い“着色層”を形成する。この窒化ジルコニウム層が付着した後に、窒素流速とアルゴン流速とをそれらの以前の値に維持しながら、約 0.1 標準リットル/分の付加的酸素流を30秒間〜1分間の時間にわたって導入する。約  $0.2/1000000 \sim 0.5/1000000$  インチの平均厚さを有する薄層の混合反応生成物(オキシ窒化ジルコニウム)が形成される。この最後の付着期間の終了時にアークを消し、真空室をベントし、被覆された基体を取り出す。

20 【0043】本発明のある一定の実施態様を例示の目的で説明したが、本発明の一般的範囲内で種々な実施態様及び変更が可能であることを理解すべきである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】基体の表面上に電気めっき及び蒸着によって付着した多層状被覆を有する該基体の一部の、正確な縮尺ではない、断面図である。

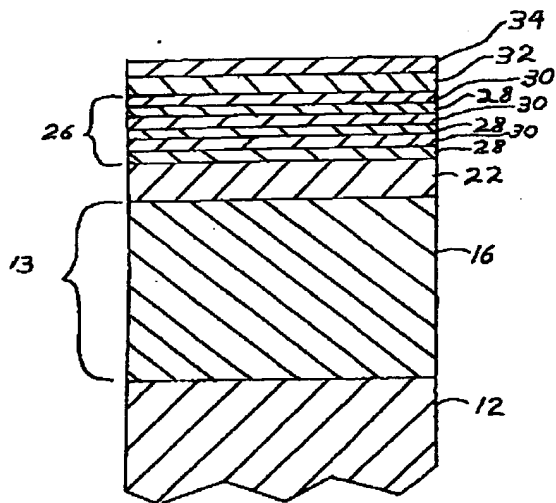
30 【図2】ニッケル層が二重ニッケル層から成ること以外は、図1と同様な図である。

#### 【符号の説明】

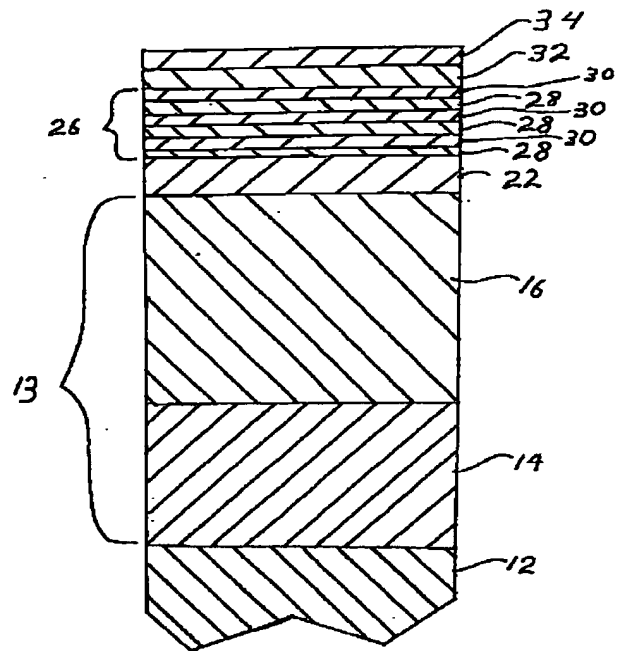
- 12 基体
- 13 ニッケル層
- 14 半光沢ニッケル層
- 16 光沢ニッケル層
- 22 耐熱性非貴金属又は非貴金属合金層
- 26 サンドイッチ層
- 28 耐熱性非貴金属化合物又は耐熱性非貴金属合金化合物層
- 40 30 耐熱性非貴金属又は耐熱性非貴金属合金層
- 32 耐熱性非貴金属化合物又は耐熱性非貴金属合金化合物層
- 34 (i) 耐熱性非貴金属又は耐熱性非貴金属合金、酸素、及び窒素の反応生成物、又は(ii) 耐熱性非貴金属酸化物若しくは耐熱性非貴金属合金酸化物から成る層



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 パトリック ヨンテ  
アメリカ合衆国 インディアナ州イー ダ  
ンビル, エス クラウン 450, 1739

(72)発明者 カール ダブリュ. トレンデルマン  
アメリカ合衆国 インディアナ州カーネ  
ル, ビビアン ドライブ 1213

## 【外国語明細書】

## ARTICLE HAVING A COATING

Field of the Invention

This invention relates to articles, in particular brass articles, with a multi-layer decorative and protective coating thereon.

Background of the Invention

It is currently the practice with various brass articles such as faucets, faucet escutcheons, door knobs, door handles, door escutcheons and the like to first buff and polish the surface of the article to a high gloss and to then apply a protective organic coating, such as one comprised of acrylics, urethanes, epoxies, and the like, onto this polished surface. This system has the drawback that the buffing and polishing operation, particularly if the article is of a complex shape, is labor intensive. Also, the known organic coatings are not always as durable as desired, and are susceptible to attack by acids. It would, therefore, be quite advantageous if brass articles, or indeed other articles, either plastic, ceramic, or metallic, could be provided with a coating which gave the article the appearance of highly polished brass, provided wear resistance and corrosion protection, and also provided improved acid resistance. The present invention provides such a coating.

Summary of the Invention

The present invention is directed to an article such as a plastic, ceramic, or metallic, preferably a metallic article, having a multi-layer coating deposited on at least a portion of its surface. More particularly, it is directed to an article or substrate, particularly a metallic article such as stainless steel, aluminum, brass or zinc, having deposited on its surface multiple superposed metallic layers of certain specific types of metals or metal compounds. The coating is decorative and also provides corrosion resistance, wear resistance and improved resistance to acids. The coating provides the appearance of highly polished brass, i.e. has a brass color tone. Thus, an article surface having the coating thereon simulates a highly polished brass surface.

The article first has deposited on its surface one or more electroplated layers. On top of the electroplated layers is then deposited, by vapor deposition, one or more vapor deposited layers. A first layer deposited directly on the surface of the substrate is comprised of nickel. The first layer may be monolithic or it may consist of two different nickel layers such as, for example, a semi-bright nickel layer deposited directly on the surface of the substrate and a bright nickel layer superimposed over the semi-bright nickel layer. Disposed over the nickel layer is a layer comprised of a non-precious refractory metal or metal alloy such as

zirconium, titanium, hafnium, tantalum, or zirconium-titanium alloy, preferably zirconium, titanium, or zirconium-titanium alloy. Over the layer comprised of refractory metal or refractory metal alloy is a sandwich layer comprised of alternating layers of a non-precious refractory metal compound or non-precious refractory metal alloy compound and a non-precious refractory metal or non-precious refractory metal alloy. Over the sandwich layer is a layer comprised of non-precious refractory metal compound or non-precious refractory metal alloy compound. Over the non-precious refractory metal compound or non-precious refractory metal alloy compound layer is a layer comprised of non-precious refractory metal oxide, non-precious refractory metal alloy oxide, or reaction products of non-precious refractory metal or metal alloy, oxygen and nitrogen.

The nickel layer is applied by electroplating. The non-precious refractory metal or non-precious refractory metal alloy layer, sandwich layer, non-precious refractory metal compound or non-precious refractory metal alloy compound layer, and layer comprised of non-precious refractory metal oxide, non-precious refractory metal alloy oxide, or reaction products of non-precious refractory metal or metal alloy, oxygen and nitrogen are applied by vapor deposition such as cathodic arc evaporation or sputtering.

### Brief Description of the Drawings

FIG. 1 is a cross-sectional view, not to scale, of a portion of the substrate having the multi-layer coating deposited by electroplating and vapor deposition on its surface; and

FIG. 2 is a view similar to Fig. 1 except that the nickel layer is comprised of a duplex nickel layer.

### Description of the Preferred Embodiment

The article or substrate 12 can be comprised of any platable material such as plastic, ceramic, metal or metallic alloy. Preferably, it is a platable metal or metallic alloy such as copper, steel, brass, zinc, aluminum, nickel alloys, and the like. In preferred embodiments the substrate is brass or zinc.

In the instant invention, as illustrated in Figs. 1 and 2, a first layer or series of layers is applied onto the surface of the article by electroplating. A second series of layers is applied onto the surface of the electroplated layer or layers by vapor deposition. A nickel layer 13 may be deposited on the surface of the substrate 12 by conventional and well-known electroplating processes. These processes include using a conventional electroplating bath such as, for example, a Watts bath as the plating solution. Typically such baths contain nickel sulfate, nickel chloride, and boric acid dissolved in water. All chloride, sulfamate and fluoroborate plating solutions can also be used. These baths can optionally include a number of well known and

conventionally used compounds such as leveling agents, brighteners, and the like. To produce specularly bright nickel layer at least one brightener from class I and at least one brightener from class II is added to the plating solution. Class I brighteners are organic compounds which contain sulfur. Class II brighteners are organic compounds which do not contain sulfur. Class II brighteners can also cause leveling and, when added to the plating bath without the sulfur-containing class I brighteners, result in semi-bright nickel deposits. These class I brighteners include alkyl naphthalene and benzene sulfonic acids, the benzene and naphthalene di- and trisulfonic acids, benzene and naphthalene sulfonamides, and sulfonamides such as saccharin, vinyl and allyl sulfonamides and sulfonic acids. The class II brighteners generally are unsaturated organic materials such as, for example, acetylenic or ethylenic alcohols, ethoxylated and propoxylated acetylenic alcohols, coumarins, and aldehydes. These Class I and Class II brighteners are well known to those skilled in the art and are readily commercially available. They are described, inter alia, in U.S. Patent No. 4,421,611 incorporated herein by reference.

The nickel layer can be comprised of a monolithic layer such as semi-bright nickel or bright nickel, or it can be a duplex layer containing two different nickel layers, for example, a layer comprised of semi-bright nickel and a layer comprised of bright

nickel. The thickness of the nickel layer is generally in the range of from about 100 millionths (0.000100) of an inch, preferably about 150 millionths (0.000150) of an inch to about 3,500 millionths (0.0035) of an inch.

As is well known in the art before the nickel layer is deposited on the substrate the substrate is subjected to acid activation by being placed in a conventional and well known acid bath.

In one embodiment as illustrated in Fig. 2, the nickel layer 13 is actually comprised of two different nickel layers 14 and 16. Layer 14 is comprised of semi-bright nickel while layer 16 is comprised of bright nickel. This duplex nickel deposit provides improved corrosion protection to the underlying substrate. The semi-bright, sulfur-free plate 14 is deposited by conventional electroplating processes directly on the surface of substrate 12. The substrate 12 containing the semi-bright nickel layer 14 is then placed in a bright nickel plating bath and the bright nickel layer 16 is deposited on the semi-bright nickel layer 14.

The thickness of the semi-bright nickel layer and the bright nickel layer is a thickness effective to provide improved corrosion protection. Generally, the thickness of the semi-bright nickel layer is at least about 50 millionths (0.00005) of an inch, preferably at least about 100 millionths (0.0001) of an inch, and more preferably at least about 150 millionths (0.00015) of an inch.

The upper thickness limit is generally not critical and is governed by secondary considerations such as cost. Generally, however, a thickness of about 1,500 millionths (0.0015) of an inch, preferably about 1,000 millionths (0.001) of an inch, and more preferably about 750 millionths (0.00075) of an inch should not be exceeded. The bright nickel layer 16 generally has a thickness of at least about 50 millionths (0.00005) of an inch, preferably at least about 125 millionths (0.000125) of an inch, and more preferably at least about 250 millionths (0.00025) of an inch. The upper thickness range of the bright nickel layer is not critical and is generally controlled by considerations such as cost. Generally, however, a thickness of about 2,500 millionths (0.0025) of an inch, preferably about 2,000 millionths (0.002) of an inch, and more preferably about 1,500 millionths (0.0015) of an inch should not be exceeded. The bright nickel layer 16 also functions as a leveling layer which tends to cover or fill in imperfections in the substrate.

Disposed over the nickel layer 13 is a layer 22 comprised of a non-precious refractory metal or metal alloy such as hafnium, tantalum, zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy, preferably zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy, and more preferably zirconium.

Layer 22 is deposited on layer 13 by conventional and well known techniques including vapor deposition such as cathodic arc evaporation (CAE) or sputtering, and the like. Sputtering



techniques and equipment are disclosed, inter alia, in J. Vossen and W. Kern "Thin Film Processes II", Academic Press, 1991; R. Boxman et al, "Handbook of Vacuum Arc Science and Technology", Noyes Pub., 1995; and U.S. patent Nos. 4,162,954, and 4,591,418, all of which are incorporated herein by reference.

Briefly, in the sputtering deposition process a refractory metal (such as titanium or zirconium) target, which is the cathode, and the substrate are placed in a vacuum chamber. The air in the chamber is evacuated to produce vacuum conditions in the chamber. An inert gas, such as Argon, is introduced into the chamber. The gas particles are ionized and are accelerated to the target to dislodge titanium or zirconium atoms. The dislodged target material is then typically deposited as a coating film on the substrate.

In cathodic arc evaporation, an electric arc of typically several hundred amperes is struck on the surface of a metal cathode such as zirconium or titanium. The arc vaporizes the cathode material, which then condenses on the substrates forming a coating.

Layer 22 has a thickness which is generally at least about 0.25 millionths (0.00000025) of an inch, preferably at least about 0.5 millionths (0.0000005) of an inch, and more preferably at least about one millionth (0.000001) of an inch. The upper thickness range is not critical and is generally dependent upon secondary considerations such as cost. Generally, however, layer 22 should

not be thicker than about 50 millionths (0.00005) of an inch, preferably about 15 millionths (0.000015) of an inch, and more preferably about 10 millionths (0.000010) of an inch.

In a preferred embodiment of the present invention layer 22 is comprised of titanium, zirconium or zirconium-titanium alloy, preferably zirconium, and is deposited by sputtering or cathodic arc evaporation.

A sandwich layer 26 comprised of alternating layers of a non-precious refractory metal compound or non-precious refractory metal alloy compound 28 and a non-precious refractory metal or non-precious refractory metal alloy 30 is deposited over the refractory metal or refractory metal alloy layer 22 such as zirconium or zirconium-titanium alloy. Such a structure is illustrated in Figs. 1 and 2 wherein 22 represents the refractory metal or refractory metal alloy layer, preferably zirconium or zirconium-titanium alloy, 26 represents the sandwich layer, 28 represents a non-precious refractory metal compound layer or non-precious refractory metal alloy compound layer, and 30 represents a non-precious refractory metal layer or non-precious refractory metal alloy layer.

The non-precious refractory metals and non-precious refractory metal alloys comprising layers 30 include hafnium, tantalum, titanium, zirconium, zirconium-titanium alloy, zirconium-hafnium

alloy, and the like, preferably zirconium, titanium, or zirconium-titanium alloy, and more preferably zirconium.

The non-precious refractory metal compounds and non-precious refractory metal alloy compounds comprising layers 28 include hafnium compounds, tantalum compounds, titanium compounds, zirconium compounds, and zirconium-titanium alloy compounds, preferably titanium compounds, zirconium compounds, or zirconium-titanium alloy compounds, and more preferably zirconium compounds. These compounds are selected from nitrides, carbides and carbonitrides, with the nitrides being preferred. Thus, the titanium compound is selected from titanium nitride, titanium carbide and titanium carbonitride, with titanium nitride being preferred. The zirconium compound is selected from zirconium nitride, zirconium carbide and zirconium carbonitride, with zirconium nitride being preferred.

The sandwich layer 26 generally has an average thickness of from about two millionths (0.000002) of an inch to about 40 millionths (0.00004) of an inch, preferably from about four millionths (0.000004) of an inch to about 35 millionths (0.000035) of an inch, and more preferably from about six millionths (0.000006) of an inch to about 30 millionths (0.00003) of an inch.

Each of layers 28 and 30 generally has a thickness of at least about 0.01 millionths (0.00000001) of an inch, preferably at least about 0.25 millionths (0.00000025) of an inch, and more preferably

at least about 0.5 millionths (0.0000005) of an inch. Generally, layers 28 and 30 should not be thicker than about 15 millionths (0.000015) of an inch, preferably about 10 millionths (0.00001) of an inch, and more preferably about 5 millionths (0.000005) of an inch.

A method of forming the sandwich layer 26 is by utilizing sputtering or cathodic arc evaporation to deposit a layer 30 of non-precious refractory metal such as zirconium or titanium followed by reactive sputtering or cathodic arc evaporation to deposit a layer 28 of non-precious refractory metal nitride such as zirconium nitride or titanium nitride.

Preferably the flow rate of nitrogen gas is varied (pulsed) during vapor deposition such as reactive sputtering between zero (no nitrogen gas or a reduced value is introduced) to the introduction of nitrogen at a desired value to form multiple alternating layers of metal 30 and metal nitride 28 in the sandwich layer 26.

The number of alternating layers of refractory metal 30 and refractory metal compound layers 28 in sandwich layer 26 is generally at least about 2, preferably at least about 4, and more preferably at least about 6. Generally, the number of alternating layers of refractory metal 30 and refractory metal compound 28 in sandwich layer 26 should not exceed about 50, preferably about 40, and more preferably about 30.

In one embodiment of the invention, as illustrated in Figs. 1 and 2, vapor deposited over the sandwich layer 26 is a layer 32 comprised of a non-precious refractory metal compound or non-precious refractory metal alloy compound, preferably a nitride, carbide or carbonitride, and more preferably a nitride.

Layer 32 is comprised of a hafnium compound, a tantalum compound, a titanium compound, a zirconium-titanium alloy compound, or a zirconium compound, preferably a titanium compound, a zirconium-titanium alloy compound, or a zirconium compound, and more preferably a zirconium compound. The titanium compound is selected from titanium nitride, titanium carbide, and titanium carbonitride, with titanium nitride being preferred. The zirconium compound is selected from zirconium nitride, zirconium carbonitride, and zirconium carbide, with zirconium nitride being preferred.

Layer 32 provides wear and abrasion resistance and the desired color or appearance, such as for example, polished brass. Layer 32 is deposited on layer 26 by any of the well known and conventional vapor deposition techniques such as, for example, reactive sputtering and cathodic arc evaporation.

Reactive cathodic arc evaporation and reactive sputtering are generally similar to ordinary sputtering and cathodic arc evaporation except that a reactive gas is introduced into the chamber which reacts with the dislodged target material. Thus, in

the case where zirconium nitride is the layer 32, the cathode is comprised of zirconium and nitrogen is the reactive gas introduced into the chamber. By controlling the amount of nitrogen available to react with the zirconium, the color of the zirconium nitride can be adjusted to be similar to that of brass of various hues.

Layer 32 has a thickness at least effective to provide abrasion resistance. Generally, this thickness is at least 0.1 millionths (0.0000001) of an inch, preferably at least 1 millionth (0.000001) of an inch, and more preferably at least 2 millionths (0.000002) of an inch. The upper thickness range is generally not critical and is dependent upon secondary considerations such as cost. Generally a thickness of about 30 millionths (0.00003) of an inch, preferably about 25 millionths (0.000025) of an inch, and more preferably about 20 millionths (0.000020) of an inch should not be exceeded.

Zirconium nitride is a preferred coating material as it most closely provides the appearance of polished brass.

In one embodiment of the invention a layer 34 comprised of the reaction products of a non-precious refractory metal or metal alloy, an oxygen containing gas such as oxygen, and nitrogen is deposited onto layer 32. The metals that may be employed in the practice of this invention are those which are capable of forming both a metal oxide and a metal nitride under suitable conditions, for example, using a reactive gas comprised of oxygen and nitrogen.

The metals may be, for example, tantalum, hafnium, zirconium, zirconium-titanium alloy, and titanium, preferably titanium, zirconium-titanium alloy and zirconium, and more preferably zirconium.

The reaction products of the metal or metal alloy, oxygen and nitrogen are generally comprised of the metal or metal alloy oxide, metal or metal alloy nitride and metal or metal alloy oxy-nitride. Thus, for example, the reaction products of zirconium, oxygen and nitrogen comprise zirconium oxide, zirconium nitride and zirconium oxy-nitride. These metal oxides and metal nitrides including zirconium oxide and zirconium nitride alloys and their preparation and deposition are conventional and well known, and are disclosed, inter alia, in U.S. patent No. 5,367,285, the disclosure of which is incorporated herein by reference.

The layer 34 can be deposited by well known and conventional vapor deposition techniques, including reactive sputtering and cathodic arc evaporation.

In another embodiment instead of layer 34 being comprised of the reaction products of a refractory metal or refractory metal alloy, oxygen and nitrogen, it is comprised of non-precious refractory metal oxide or non-precious refractory metal alloy oxide. The refractory metal oxides and refractory metal alloy oxides of which layer 34 is comprised include, but are not limited to, hafnium oxide, tantalum oxide, zirconium oxide, titanium oxide,

and zirconium-titanium alloy oxide, preferably titanium oxide, zirconium oxide, and zirconium-titanium alloy oxide, and more preferably zirconium oxide. These oxides and their preparation are conventional and well known.

Layer 34 containing (i) the reaction products of non-precious refractory metal or non-precious refractory metal alloy, oxygen and nitrogen, or (ii) non-precious refractory metal oxide or non-precious refractory metal alloy oxide generally has a thickness at least effective to provide improved acid resistance. Generally this thickness is at least about five hundredths of a millionth (0.00000005) of an inch, preferably at least about one tenth of a millionth (0.0000001) of an inch, and more preferably at least about 0.15 of a millionth (0.00000015) of an inch. Generally, layer 34 should not be thicker than about five millionths (0.000005) of an inch, preferably about two millionths (0.000002) of an inch, and more preferably about one millionth (0.000001) of an inch.

In order that the invention may be more readily understood the following example is provided. The example is illustrative and does not limit the invention thereto.

#### EXAMPLE 1

Brass faucets are placed in a conventional soak cleaner bath containing the standard and well known soaps, detergents, defloculants and the like which is maintained at a pH of 8.9 - 9.2



and a temperature of 180 - 200°F for about 10 minutes. The brass faucets are then placed in a conventional ultrasonic alkaline cleaner bath. The ultrasonic cleaner bath has a pH of 8.9 - 9.2, is maintained at a temperature of about 160 - 180°F, and contains the conventional and well known soaps, detergents, defloculants and the like. After the ultrasonic cleaning the faucets are rinsed and placed in a conventional alkaline electro cleaner bath. The electro cleaner bath is maintained at a temperature of about 140 - 180°F, a pH of about 10.5 - 11.5, and contains standard and conventional detergents. The faucets are then rinsed twice and placed in a conventional acid activator bath. The acid activator bath has a pH of about 2.0 - 3.0, is at an ambient temperature, and contains a sodium fluoride based acid salt. The faucets are then rinsed twice and placed in a bright nickel plating bath for about 12 minutes. The bright nickel bath is generally a conventional bath which is maintained at a temperature of about 130 - 150°F, a pH of about 4.0, contains  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$ , boric acid, and brighteners. A bright nickel layer of an average thickness of about 400 millionths (0.0004) of an inch is deposited on the faucet surface. The faucets are thoroughly rinsed in deionized water and then dried. The nickel plated faucets are placed in a cathodic arc evaporation plating vessel. The vessel is generally a cylindrical enclosure containing a vacuum chamber which is adapted to be evacuated by means of pumps. A source of argon gas is connected to

the chamber by an adjustable valve for varying the rate of flow of argon into the chamber. In addition, a source of nitrogen gas is connected to the chamber by an adjustable valve for varying the rate of flow of nitrogen into the chamber.

A cylindrical cathode is mounted in the center of the chamber and connected to negative outputs of a variable D.C. power supply. The positive side of the power supply is connected to the chamber wall. The cathode material comprises zirconium.

The plated faucets are mounted on spindles, 16 of which are mounted on a ring around the outside of the cathode. The entire ring rotates around the cathode while each spindle also rotates around its own axis, resulting in a so-called planetary motion which provides uniform exposure to the cathode for the multiple faucets mounted around each spindle. The ring typically rotates at several rpm, while each spindle makes several revolutions per ring revolution. The spindles are electrically isolated from the chamber and provided with rotatable contacts so that a bias voltage may be applied to the substrates during coating.

The vacuum chamber is evacuated to a pressure of about  $5 \times 10^{-3}$  millibar and heated to about 150°C.

The electroplated faucets are then subjected to a high-bias arc plasma cleaning in which a (negative) bias voltage of about 500 volts is applied to the electroplated faucets while an arc of

approximately 500 amperes is struck and sustained on the cathode. The duration of the cleaning is approximately five minutes.

Argon gas is introduced at a rate sufficient to maintain a pressure of about  $3 \times 10^{-2}$  millibars. A layer of zirconium having an average thickness of about 4 millionths (0.000004) of an inch is deposited on the chrome plated faucets during a three minute period. The cathodic arc deposition process comprises applying D.C. power to the cathode to achieve a current flow of about 500 amps, introducing argon gas into the vessel to maintain the pressure in the vessel at about  $1 \times 10^{-2}$  millibar, and rotating the faucets in a planetary fashion described above.

After the zirconium layer is deposited the sandwich layer is applied onto the zirconium layer. A flow of nitrogen is introduced into the vacuum chamber periodically while the arc discharge continues at approximately 500 amperes. The nitrogen flow rate is pulsed, i.e. changed periodically from a maximum flow rate, sufficient to fully react the zirconium atoms arriving at the substrate to form zirconium nitride, and a minimum flow rate equal to zero or some lower value not sufficient to fully react with all the zirconium. The period of the nitrogen flow pulsing is one to two minutes (30 seconds to one minute on, then off). The total time for pulsed deposition is about 15 minutes, resulting in a sandwich stack with 10 to 15 layers of thickness of about one to 1.5 millionths of an inch each. The deposited material in the

sandwich layer alternates between fully reacted zirconium nitride and zirconium metal (or substoichiometric ZrN with much smaller nitrogen content).

After the sandwich layer is deposited, the nitrogen flow rate is left at its maximum value (sufficient to form fully reacted zirconium nitride) for a time of five to ten minutes to form a thicker "color layer" on top of the sandwich layer. After this zirconium nitride layer is deposited, an additional flow of oxygen of approximately 0.1 standard liters per minute is introduced for a time of thirty seconds to one minute, while maintaining nitrogen and argon flow rates at their previous values. A thin layer of mixed reaction products is formed (zirconium oxy-nitride), with thickness approximately 0.2 to 0.5 millionths of an inch. The arc is extinguished at the end of this last deposition period, the vacuum chamber is vented and the coated substrates removed.

While certain embodiments of the invention have been described for purposes of illustration, it is to be understood that there may be various embodiments and modifications within the general scope of the invention.

## Claims:

1. An article having on at least a portion of its surface a coating comprising:
  - at least one layer comprised of nickel;
  - layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;
  - sandwich layer comprised of plurality of alternating layers comprised of zirconium compound, titanium compound or zirconium-titanium alloy compound and zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;
  - layer comprised of zirconium compound, titanium compound or zirconium-titanium alloy compound; and
  - layer comprised of zirconium oxide, titanium oxide, or zirconium-titanium alloy oxide.
2. The article of claim 1 wherein said layer comprised of zirconium compound, titanium compound, or zirconium-titanium alloy compound is comprised of zirconium compound.
3. The article of claim 1 wherein said layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy is comprised of zirconium.

4. The article of claim 3 wherein said layer comprised of zirconium compound, titanium compound or zirconium-titanium alloy compound is comprised of zirconium compound.
5. The article of claim 4 wherein said layer comprised of zirconium compound is comprised of zirconium nitride.
6. The article of claim 5 wherein said layer comprised of zirconium oxide, titanium oxide, or zirconium-titanium alloy oxide is comprised of zirconium oxide.
7. The article of claim 2 wherein said layer comprised of zirconium oxide, titanium oxide, or zirconium-titanium alloy oxide is comprised of zirconium oxide.
8. The article of claim 6 wherein said at least one layer comprised of nickel is comprised of one layer comprised of nickel.
9. The article of claim 1 wherein said at least one layer comprised of nickel is comprised of one layer comprised of nickel.
10. The article of claim 6 wherein said at least one layer comprised of nickel is comprised of two different layers comprised of nickel.

11. The article of claim 10 wherein one of said layers comprised of nickel is comprised of semi-bright nickel.

12. The article of claim 11 wherein the second of said layers comprised of nickel is comprised of bright nickel.

13. The article of claim 1 wherein said at least one layer comprised of nickel is comprised of two different layers comprised of nickel.

14. The article of claim 13 wherein one of said layers comprised of nickel is comprised of semi-bright nickel.

15. The article of claim 14 wherein the second of said layers comprised of nickel is comprised of bright nickel.

16. An article having on at least a portion of its surface a coating comprising:

at least one layer comprised of nickel;

layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;

sandwich layer comprised of a plurality of alternating layers comprised of zirconium compound, titanium compound or

zirconium-titanium alloy compound and zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;

layer comprised of zirconium compound, titanium compound; and layer comprised of reaction products of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy, oxygen and nitrogen.

17. The article of claim 16 wherein said layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy is comprised of zirconium.

18. The article of claim 17 wherein said layer comprised of zirconium compound, titanium compound or zirconium-titanium alloy compound is comprised of zirconium compound.

19. The article of claim 18 wherein said layer comprised of the reaction products of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy, oxygen and nitrogen is comprised of reaction products of zirconium, oxygen and nitrogen.

20. An article having on at least a portion of its surface a coating comprising:

layer comprised of semi-bright nickel;

layer comprised of bright nickel;



layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;

sandwich layer comprised of a plurality of alternating layers comprised of zirconium nitride, titanium nitride or zirconium-titanium alloy nitride and zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;

layer comprised of zirconium nitride, titanium nitride or zirconium-titanium alloy nitride; and

layer comprised of zirconium oxide, titanium oxide or zirconium-titanium alloy oxide.

21. The article of claim 20 wherein said layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy is comprised of zirconium.

22. The article of claim 21 wherein said layer comprised of zirconium nitride, titanium nitride or zirconium-titanium alloy nitride is comprised of zirconium nitride.

23. The article of claim 22 wherein said layer comprised of zirconium oxide, titanium oxide or zirconium-titanium alloy oxide is comprised of zirconium oxide.

24. An article having on at least a portion of its surface a coating comprising:

layer comprised of semi-bright nickel;

layer comprised of bright nickel;

layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;

sandwich layer comprised of a plurality of alternating layers comprised of zirconium nitride, titanium nitride, or zirconium-titanium alloy nitride and zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;

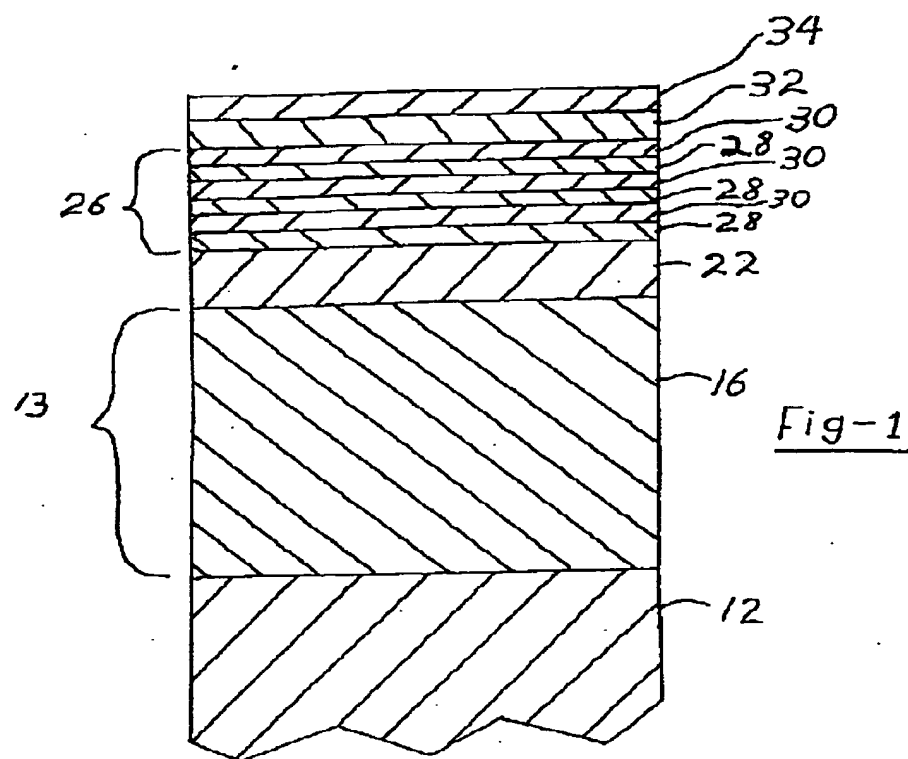
layer comprised of zirconium nitride, titanium nitride, or zirconium-titanium alloy nitride; and

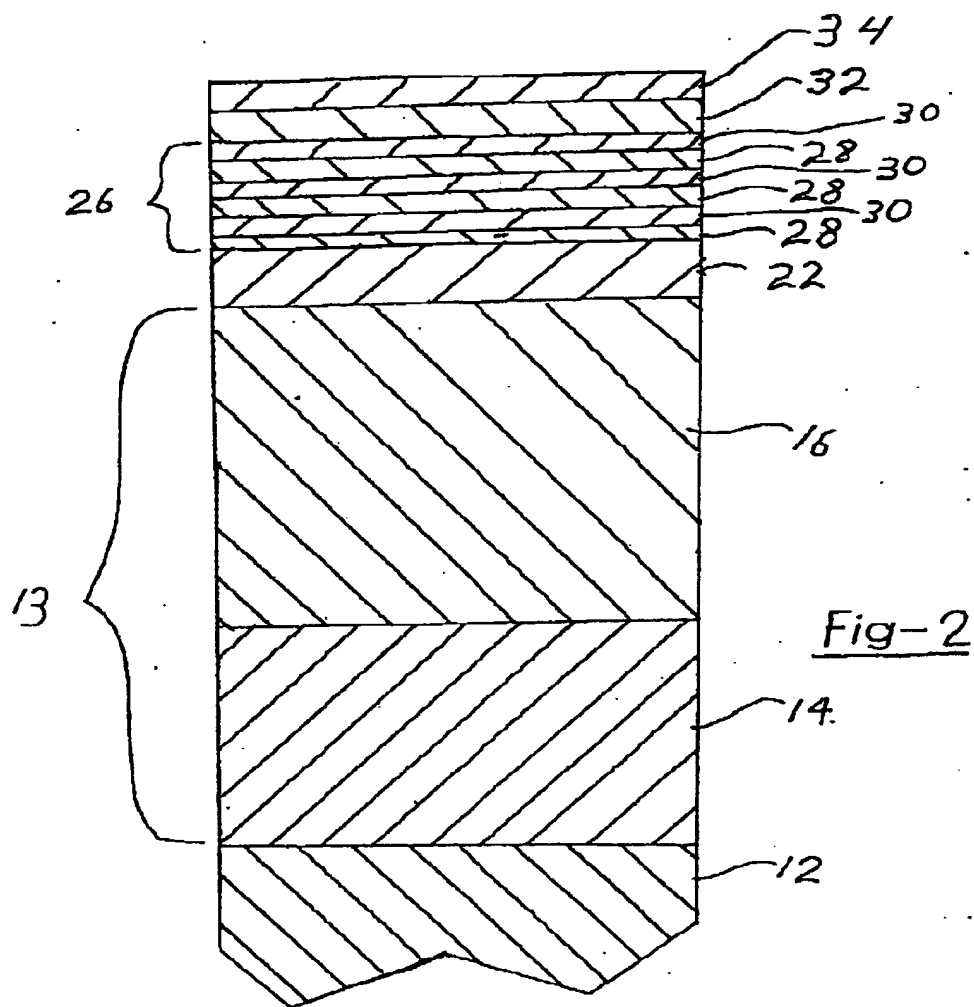
layer comprised of reaction products of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy, oxygen and nitrogen.

25. The article of claim 24 wherein said layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy is comprised of zirconium.

26. The article of claim 25 wherein said layer comprised of zirconium nitride, titanium nitride or zirconium-titanium alloy nitride is comprised of zirconium nitride.

27. The article of claim 25 wherein said layer comprised of the reaction products of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy, oxygen and nitrogen is comprised of the reaction products of zirconium, oxygen and nitrogen.





## 1 Abstract

### Abstract of the Disclosure

An article is coated with a multi-layer coating comprising a nickel layer, a refractory metal layer, preferably zirconium layer, a sandwich layer comprised of a plurality of alternating layers of a refractory metal compound and a refractory metal, a refractory metal compound layer on the sandwich layer, and a refractory metal oxide layer or a layer comprised of the reaction products of refractory metal, oxygen and nitrogen. The coating provides the color of polished brass to the article and also provides abrasion protection, corrosion protection, and improved acid resistance.

## 2 Representative Drawing

Fig.1